

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316240

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl.

C08F257/00
C08F265/06
C08F290/04
C09D151/00

(21)Application number : 07-145425

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 19.05.1995

(72)Inventor : HUYBRECHTS JOZEF
FRYD MICHAEL
BERGE CHARLES T
WHITE DONALD A JR

(30)Priority

Priority 94 246196 Priority 19.05.1994 Priority US

(54) COMPOSITION FOR GRAFT COPOLYMER, ITS PRODUCTION, AND COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an improved composition for a graft copolymer, useful for water-based coating materials by compounding a polymer which forms a main chain, a macromonomer having specified functional groups and an unsaturation-terminated oligomer.

CONSTITUTION: There is provided a composition for obtaining a graft copolymer having a molecular weight of 3,000-500,000, comprising (A) a polymerized ethylenically unsaturated monomer for forming the main chain of a graft polymer, (B) a macromonomer for bonding to the polymer chain through a single terminal, the macromonomer having a molecular weight of 500-30,000, being neutralized at least partially, being soluble or dispersible in an aqueous carrier, having a carboxylic acid or amino-functional group, and containing 10-100 wt.%, based on the weight of the macromonomer, polymerized α,β -ethylenically unsaturated monomer, and (C) an unsaturation-terminated oligomer having a substantially lower average molecular weight and a lower water solubility than component B. The amounts of components A to C are 2-98 wt.%, 98-2 wt.%, and 1-20 wt.%, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 3 1 6 2 4 0

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 12 月 5 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F	257/00	MQH		
	265/06	MQM		
	290/04	MRM		
C 0 9 D	151/00	P G X		

審査請求 未請求 請求項の数 3

F D

(全 2 1 頁)

(21) 出願番号 特願平 7-145425

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 5 月 19 日

(31) 優先権主張番号 246196

(32) 優先日 1994 年 5 月 19 日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー

E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート、1007

(72) 発明者 ジョゼフ ヒュイブレヒツ

ベルギー 2360 オウドーターンホウト
コーレンブレイムシュトラート 39

(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフト共重合体用組成物、その製造方法および塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 水系塗料に有用な改善されたグラフト共重合体用組成物、その製造方法および塗料組成物を提供すること。

【構成】 カルボン酸もしくはアミン官能性マクロモノマーがその一つの末端においてポリマー主鎖に結合したグラフト共重合体である。これらの官能基は中和されており、グラフト共重合体はオリゴマー性アクリル連鎖移動剤の存在下でグラフト共重合体の分子量を調節する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の反応生成物を含んで成ることを特徴とする分子量 3,000~500,000 のグラフト共重合体用組成物：

(a) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて 2~98 重量%の、前記グラフト共重合体のポリマー主鎖を形成するための重合されたエチレン様不飽和モノマー、

(b) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて 98~2 重量%の、その単一の末端において前記ポリマー主鎖に結合するためのマクロモノマーであって、分子量が 500~30,000 であり、かつ、カルボン酸官能基またはアミン官能基の一つを有する重合された α - β エチレン様不飽和モノマーを該マクロモノマーの重量に基づいて 10~100% 含んで成るマクロモノマー、

(c) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて 1.0~20 重量%の 1 種以上の末端不飽和オリゴマーであって、前記 (b) のマクロモノマーよりも実質的に低い平均分子量と低い水溶性とを有する末端不飽和オリゴマー、

ただし、前記カルボン酸またはアミン基の少なくとも一部は中和されており、前記マクロモノマーは水系担体に溶解性または分散性であり、前記グラフト共重合体部分であって不溶性粒子を形成する部分を安定化し、前記オリゴマーは前記グラフト共重合体の分子量を制限する効果を有する。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のグラフト共重合体を含んで成ることを特徴とする塗料組成物。

【請求項 3】 下記成分を水系溶媒中で同時に反応させることを特徴とする、分子量 3,000~500,000 のグラフト共重合体の製造方法：

(a) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて 2~98 重量%の、前記グラフト共重合体のポリマー主鎖を形成するための重合されたエチレン様不飽和モノマー、

(b) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて 98~2 重量%の、その単一の末端において前記ポリマー主鎖に結合するためのマクロモノマーであって、分子量が 500~30,000 であり、かつ、カルボン酸官能基またはアミン官能基の一つを有する重合された α - β エチレン様不飽和モノマーを該マクロモノマーの重量に基づいて 10~100% 含んで成るマクロモノマー、

(c) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて 1.0~20 重量%の 1 種以上の末端不飽和オリゴマーであって、前記 (b) のマクロモノマーよりも実質的に低い平均分子量と低い水溶性とを有する末端不飽和オリゴマー、

ただし、前記カルボン酸またはアミン基の少なくとも一部は中和されており、前記マクロモノマーは水系担体に溶解性または分散性であり、前記グラフト共重合体部分であって不溶性粒子を形成する部分を安定化し、前記オリゴマーは前記グラフト共重合体の分子量を制限する効

果を有する。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はグラフト共重合体用組成物に関するとともに自己安定化ラテックスと呼ばれる、水系グラフト共重合体分散物を安定化する中和されたカルボン酸もしくはアミノ官能性をグラフト部分に有するグラフト共重合体に関する。特に、本発明はグラフト共重合体の分子量調節に関する。また、本発明はそのような共重合体の製造方法に関する。さらに、本発明はそのようなグラフト共重合体を使用した塗料組成物に関する。

【0002】 なお、本明細書の記述は本件出願の優先権の基礎たる米国特許出願第 246,196 号 (1994 年 5 月 19 日出願) の明細書の記載に基づくものであって、当該米国特許出願の番号を参照することによって当該米国特許出願の明細書の記載内容が本明細書の一部分を構成するものとする。

【0003】

【従来の技術】 自動車やトラックはいくつかの周知の理由から外装仕上塗を施される。まず、そのような仕上塗は腐蝕に対する障壁保護を与える。第二に、消費者は魅力的な美的仕上を有する外装仕上塗の方を好み、これには高光沢 (high gloss) かつ優れた DOI (像の明瞭性) が含まれる。

【0004】 塗料組成物は 1 種以上の皮膜 (塗膜) 形成性ポリマーを含んでいる。アクリルポリマーは典型的には線状ポリマーであり、適用すると架橋剤と反応して硬化する。しかしながら、非線状グラフト共重合体の使用が開示されている。例えば、米国特許第 4,801,653 号公報 [ダスら (Das et al.)] はヒドロキシ官能性グラフト共重合体の使用を記載している。ダスらはアクリルポリマーに含まれるグリシジルエステルのエポキシ基と、このアクリルポリマーの存在下に重合されるビニルポリマーの少なくとも一部に存在するカルボキシル基との間の縮合反応によりグラフトすることを記載している。

【0005】 グラフトポリマー一般の製造において、種々のリビング重合法が開示されている。これらは選択的にリビング末端 (living ends) で停止させることにより末端に官能基を持つ (functionally ended) ポリマーを得るためである。そのような官能基を末端に持つポリマーを引き続き他のポリマーにポリマー主鎖上のいわゆるマクロモノマー「アーム」 (arm) として結合させて櫛形またはグラフト共重合体を形成してもよい。ウェブスター (Webster) は「リビング・ポリメライゼーション・メソッド」 251 サイエンス 887 (1991 年 2 月 22 日号)

[“Living Polymerization Methods,” 251 SCIENCE 887

(22 February 1991)において、一般的に、立体形状 (architectural forms) ポリマーを製造するためのリビング重合法を開示している。

【0006】米国特許第4,680,352号公報 (Janowicz et al.)、米国特許第4,722,984号公報 (Janowicz) および PCT WO87/03605号公報はコバルト (Co) キレート遊離基 (ラジカル) 重合における連鎖移動剤として使用することを開示している。最後の特許はコバルト連鎖移動により製造したマクロモノマーは重合して塗料用樹脂および成形用樹脂に有用なグラフト共重合体を生成することができるが、このようなグラフト共重合体にはハイソリッドな仕上塗料や水系または溶媒基仕上塗料が含まれる。しかしながら、そのようなポリマーの使用は、例えば米国特許第5,010,140号公報に開示されているように自動車用仕上塗料における用途に限られている。

【0007】水分散性ポリマーは周知であり、水をベースとする (水基) 塗料組成物、顔料分散物、接着剤等を形成するのに使用されてきた。カルボキシル基を含有するグラフト共重合体とこれらのポリマーの製造方法は特開平1-182304号公報 (公開日: 1989年7月20日) に示されている。この公報はカルボキシル基を有するグラフト共重合体を示し、親水性を有するアクリル酸とメタクリル酸からなる側鎖を開示している。この公報は、さらに、アクリル酸またはメタクリル酸の第三アルコール基エステルユニットを使用してグラフト共重合体を形成するのに使用されるマクロモノマーを形成し、次いでこれを加水分解してポリマー上にカルボン酸基を形成することを教示している。この公報に記載の方法は、純粋なグラフト共重合体を形成せず、グラフト共重合体と、グラフト共重合体から形成された顔料分散物およびそのような組成物から形成された仕上塗料にとって有害な低分子量成分との混合物を生じ、効率のよい方法ではない。

【0008】EP0363723公報 (BASF) はメラミンホルムアルデヒドで架橋させるOEMクリアコートに使用する酸官能性アクリル共重合体分散物を記載している。このアクリル共重合体は溶媒中で2段階法で調製される。この2段階法では親水性部分 (酸官能性モノマー) は2段階の一方に濃縮される。その後、共重合体全体をアミンで中和し、水に分散する。1段階法製品との差は固形物/粘度関係が2段階アクリルの方がよいという点である。この技術の欠点は親水性部分は酸官能性モノマーの存在量が60%を超えていることが必要であり、耐湿性に問題を生じることがある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は水系塗料に有用な改善されたグラフト共重合体用組成物を提供

することである。

【0010】本発明の別の目的は、そのようなグラフト共重合体を含んで成る塗料組成物を提供することにある。

【0011】本発明のまた別の目的は、そのようなグラフト共重合体の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明はアクリル共重合体マクロモノマーから調製されたグラフト共重合体に関するものであり、このアクリル共重合体マクロモノマーは、その重量に基づいて10重量%以上の重合可能な、カルボン酸基もしくはアミノ基のいずれかを有する α - β エチレン用不飽和モノマーを有する。そのようなマクロモノマーは好適には重量平均分子量 (MW) が500~30,000であってもよい。このマクロモノマーの約2~98% (重量) は、以下に詳細に述べるように、オリゴマー連鎖移動剤の存在下で他の α - β エチレン様不飽和モノマーのブレンド98~2%と共重合してMWが3,000以上のグラフト共重合体を形成する。このグラフト共重合体は主鎖モノマーを上記のマクロモノマーの水系分散物の存在下に共重合することにより形成することができる。マクロモノマーは水に分散する前に中和することができる。

【0013】これらのグラフト共重合体を使用することにより改善された水系もしくは水に担持された塗料系が得られる。そのような組成物は自動車の仕上塗料用に望ましい優れた塗布性を与えるという利点を有することが見出された。

【0014】すなわち、上述の目的を達成するために、本発明の第1の解決手段に従う、分子量3,000~500,000のグラフト共重合体用組成物は下記の反応生成物を含んで成ることを特徴とする:

(a) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて2~98重量%の、前記グラフト共重合体のポリマー主鎖を形成するための重合されたエチレン様不飽和モノマー、

(b) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて98~2重量%の、その単一の末端において前記ポリマー主鎖に結合するためのマクロモノマーであって、分子量が500~30,000であり、かつ、カルボン酸官能基またはアミン官能基の一つを有する重合された α - β エチレン様不飽和モノマーを該マクロモノマーの重量に基づいて10~100%含んで成るマクロモノマー、(c) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて1.0~20重量%の1種以上の末端不飽和オリゴマーであって、前記

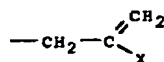
(b) のマクロモノマーよりも実質的に低い平均分子量と低い水溶性とを有する末端不飽和オリゴマー、ただし、前記カルボン酸またはアミン基の少なくとも一部は中和されており、前記マクロモノマーは水系担体に溶解性または分散性であり、前記グラフト共重合体部分であって不溶性粒子を形成する部分を安定化し、前記オリゴ

マーは前記グラフト共重合体の分子量を制限する効果を有する。

【0015】ここに、前記オリゴマーまたはオリゴマーの分子量分布が下記の末端基を有していてもよい：

【0016】

【化1】

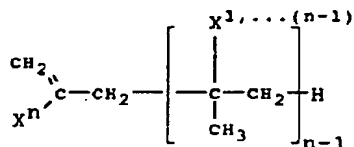


【0017】（式中、Xは ---CONR_2 、 ---COOR 、 OR^1 、 ---OCOR 、 ---OCOOR^1 、 ---NRCOOR^1 、ハロ、シアノ、あるいは置換もしくは非置換フェニルまたはアリールであり、各Rは独立に水素、シリル、あるいは置換もしくは非置換のアルキル、アルキルエーテル、フェニル、ベンジルおよびアリールより成る群から選ばれ、ここに置換とはエポキシ、ヒドロキシ、イソシアナト、シアノ、アミノ、シリル、酸、ハロおよびアシルから成る群から選ばれた置換基を有することを意味し、 R^1 はHを除いてRと同じであり、各アルキルは独立に炭素数1~12の分岐または非分岐炭化水素および炭素数4~12、好ましくは5~6の環状炭化水素から選ばれ、ハロはブロモ、ヨード、クロロまたはフルオロであり、Xが置換もしくは非置換フェニルまたはアリールのときは純粋なダイマーの使用を除く）。

【0018】前記オリゴマーまたはオリゴマーの分子量分布が下記の式で表されるものであってもよい：

【0019】

【化2】

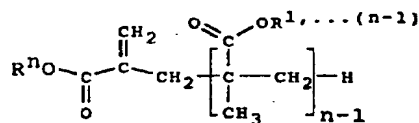


【0020】（式中、nは平均2~100であり、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^n$ は独立に前記Xである）。

【0021】前記オリゴマーまたはオリゴマーの分子量分布が下記の式で表されることを特徴とする請求項2に記載の組成物：

【0022】

【化3】



【0023】（式中、nは平均2~20であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^n$ はそれぞれ独立に水素、置換もしくは非置換のアルキル、アルキルエーテル、フェニル、ベンジルおよびアリールより成る群から選ばれ、その置換基はエポキシ、ヒドロキシ、イソシアナト、シアノ、アミノ、シリル、酸、酸無水物、ハロゲンおよびアシルから成る群から選ばれ、各アルキルは独立に炭素数1~12の分岐状、非

分岐状もしくは環状の炭化水素、炭素数4~12、好ましくは5~6の環状炭化水素より成る群から選ばれ、ハロはブロモ、ヨード、クロロまたはフルオロより成る群から選ばれ、シリルは $\text{---SiR}^2(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ であり、ここに R^2 、 R^3 、 R^4 は独立にアルキル、フェニル、アルキルエーテルまたはフェニルエーテルであり、アルキルは前記と同じ意味を有する。）。

【0024】前記オリゴマーはアルキルメタクリレートを含んで成り、該アルキルは炭素数が1~10であるものであってもよい。

【0025】前記マクロモノマーは前記マクロモノマーの重量に基づいて10~40重量%の、重合された、カルボン酸官能基を含有するエチレン様不飽和モノマーを含んで成るものであってもよい。

【0026】前記マクロモノマーは前記マクロモノマーの重量に基づいて5~30重量%の、重合された、ヒドロキシル官能基を含有するエチレン様不飽和モノマーをさらに含んで成るものであってもよい。

【0027】前記ポリマー主鎖は、重合されたエチレン様不飽和モノマーをさらに含んで成り、該モノマーは主としてアクリレートおよび/またはスチレンであり、該アクリレートおよび/またはスチレンはアルキルアクリレート、環式アクリレート、アリールアクリレート、スチレン、アルキルスチレンおよびそれらの混合物より成る群から選ばれ、前記カルボン酸官能基を含有するエチレン様不飽和モノマーはカルボキシル性アルキルアクリレート類より成る群から選ばれたモノマーを含んで成り、前記アルキル基、脂環式基およびアリール基の炭素数は1~12であり、前記マクロモノマーは上記と同様に主としてメタクリレートであるものであってもよい。

【0028】前記組成物は前記グラフト共重合体の水系分散物（水20~100%）であってもよい。

【0029】本発明の第2の解決手段に従う塗料組成物は、請求項1に記載のグラフト共重合体を含んで成ることを特徴とする。

【0030】ここに、前記塗料組成物は、前記バインダの重量に基づいて2~50重量%の架橋剤であって、該組成物が硬化されるときに前記グラフト共重合体と反応して架橋する架橋剤と、前記組成物の重量に基づいて40~90重量%の水系担体であって、20~100%の水を含んで成る担体とをさらに含んでいてもよい。

【0031】前記塗料組成物は追加の硬化性線状もしくは分岐状の皮膜形成性ポリマーまたはバインダ材料を種々の割合で含んでいてもよい。

【0032】前記組成物は線状もしくは分岐状のヒドロキシル官能性アクリル、ポリエステルまたはポリウレタン共重合体を含んで成るものであってもよい。

【0033】前記バインダ材料は比較的少量の例えば増粘剤（シックナー）、定着剤等を含んでいてもよい。

【0034】本発明の第3の解決手段に従う分子量3,000~500,000のグラフト共重合体の製造方法は下記成分を水系溶媒中で同時に反応させることを特徴とする：

(a) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて2~98重量%の、前記グラフト共重合体のポリマー主鎖を形成するための重合されたエチレン様不飽和モノマー、

(b) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて98~2重量%の、その単一の末端において前記ポリマー主鎖に結合するためのマクロモノマーであって、分子量が500~30,000であり、かつ、カルボン酸官能基またはアミン官能基の一つを有する重合された α - β エチレン様不飽和モノマーを該マクロモノマーの重量に基づいて10~100%含んで成るマクロモノマー、(c) 前記グラフト共重合体の重量に基づいて1.0~20重量%の1種以上の末端不飽和オリゴマーであって、前記(b)のマクロモノマーよりも実質的に低い平均分子量と低い水溶性とを有する末端不飽和オリゴマー、ただし、前記カルボン酸またはアミン基の少なくとも一部は中和されており、前記マクロモノマーは水系担体に溶解性または分散性であり、前記グラフト共重合体部分であって不溶性粒子を形成する部分を安定化し、前記オリゴマーは前記グラフト共重合体の分子量を制限する効果を有する。

【0035】

【作用】本発明はいくつかの顕著な利点を与える。第一に、酸基またはアミン基が一つのセグメントに集中したグラフト共重合体はこれらの官能基に安定な分散物となる要求が少なく、塗料に用いたときに感湿性基が殆ど残らない。

【0036】第二に、標準的なエマルジョンは界面活性剤により安定化されているが、この界面活性剤は皮膜中に感湿性残滓として残留する上に、コーティング界面に移動して弱い境界層を生じ、ひいては接着を弱め層剥離を起こすこととなる。界面活性剤は吹き付けの間に捕らえられた空気によって形成された泡を安定化し、ピンホール形成が起きる。本発明のグラフト共重合体は界面活性剤の量がより少ないかまたは全く界面活性剤を含まない組成物中でも使用することができる。

【0037】第三に、水が非溶媒である標準的なエマルジョンは、表面に適用された後に凝集（皮膜形成）が起きるようにするためにはかなりの量の溶媒を必要とする。

【0038】このため、VOC（揮発性有機化合物含量）が高くなる。本発明では、自己安定化ラテックスの表面にある親水性マクロモノマーは水により可塑化されるため、溶媒が少ないかまたは無溶媒で皮膜形成を起こし、塗料組成物をずっと低いVOCで処方することができる。本発明のこれらの利点および他の利点は以下の詳細な説明を参照することにより一層よく理解することが

できる。

【0039】ここには、水溶性または水分散性グラフトアクリル共重合体が開示されている。これはアクリルマクロモノマーの存在下、2~98%（重量）の α - β 不飽和モノマーのフリーラジカルにより開始された共重合によって形成される。このアクリルマクロモノマーはイオン性の性質を持ち、数平均分子量（MN）が500~30,000であり、酸もしくはアミノ官能性 α - β 不飽和モノマーを10%以上含有している。カルボキシル基またはアミノ基をカルボキシル基の場合は例えばアミンで少なくとも部分に中和した後、これらのアクリル樹脂は安定な水溶液または水分散物を形成する。

【0040】これらのグラフト共重合体は分散物または塗料組成物中で単独もしくは凝結体（aggregate）で粒子を形成する。マクロモノマーは比較的親水性であり、そのため水系担体に溶解性または分散性であり、ポリマー主鎖（これにマクロモノマーが結合している）は比較的に水に不溶性である。そのような粒子は例えばジアクリレート単量体ユニットで架橋しても架橋しなくてもよく、好適には、平均粒径が50~1,000ナノメートル（nm）、好ましくは100~250nmである。

【0041】自己安定性ラテックスの分子量は後述するオリゴマー連鎖移動技術を用いて重合中に制御される。これは所望のモノマーを高分子量のマクロモノマー（エマルジョン安定剤）と重合する際に非常に低分子量の末端にビニル基を持つオリゴマーをラジカル連鎖移動剤として使用することを含む。

【0042】オリゴマー連鎖移動剤は一般に非常に低い重合度、例えばDP=2~8、を持つ分子量分布である。これらの低分子量マクロモノマーはエマルジョン粒子を安定化するのに用いられるマクロモノマーとは次の点で異なる。すなわち、(1)それらは平均分子量が安定化剤マクロモノマー自身よりも低いものから成り、(2)オリゴマーのマクロモノマーは、マクロモノマー安定剤がエマルジョン安定性を提供するのに対し、これを全く提供しないかあるいは実質的に少ない程度にしか提供せず、(3)それらは典型的にはオリゴマーに水溶性を与えるような官能基をほとんどあるいは全く持たない。

【0043】例えば、メチルメタクリレート60%とメタクリル酸40%の平均組成と数平均分子量1,200を持つマクロモノマー安定剤はメチルメタクリレート100%から成り、Mn分子量が315に等しいオリゴマー連鎖移動剤と一緒に使用してもよいであろう。中和された60/40マクロモノマーはグラフトされたエマルジョン安定化剤となる。このオリゴマーは、中和できないが、エマルジョン安定化剤として作用できないであろうし、60/40マクロモノマーと一緒に使用した場合に限って安定な低分子量の自己安定性エマルジョンを形

成することができる。

【0044】連鎖移動プロセスは、定義により、ラジカル鎖の成長を停止する動的鎖長を変えない。その結果は、一つの開始ラジカルからいくつかの、おそらく数100のポリマー鎖が生成することになる。重合開始剤からの開始ラジカルはアゾ、過酸化物、ペロキシエステルのような任意の慣用の開始剤のクラスあるいは熱開始剤の類似のクラス並びにレドックスや光開始剤から得られる。

【0045】オリゴマー連鎖移動剤は、他の従来の連鎖移動剤と同様に、重合プロセスの間にポリマーに取り込まれる。一つの利点はオリゴマー組成物が最終的に得られる共重合体の性質を劣化させることができる部分を導入しないことである。対照的に、従来の硫黄含有連鎖移動剤を使用すると、合成されているポリマーよりも耐久性が低い基を含有するポリマーを生成する。それらはしばしば樹脂に悪臭を残す。あるコバルト連鎖移動剤はモノマーの大部分(bulk)がメタクリレートである限り水を使用した重合において活性を持つ。自己安定性ラテックスが主鎖にアクリレートおよびスチレンモノマーの使用を要求するならば、コバルト連鎖移動剤はそれほど効果的ではないかも知れない。コバルト触媒はヒドロキシルおよび/またはカルボキシル含有モノマーではよく働かないという欠点も持つ。これはオリゴマー連鎖移動剤にはないファクターである。

【0046】上述のように、オリゴマー連鎖移動剤を分子量調節に使用する一つの重要な局面は、自己安定性ラテックスを作る際に、オリゴマーは安定化剤マクロモノマーと同じようには粒子安定性に寄与しないことである。オリゴマーは疎水性であるため、連鎖移動により末端基として、あるいは共重合により短いグラフトとして、ポリマーの疎水性部分に寄与する。

【0047】安定化剤マクロモノマーは、付加-脱離連鎖移動剤の機作により定義されるように、それ自体連鎖移動剤である。自己安定性ラテックス組成物中の安定化剤マクロモノマーのモル数を増加させるだけでは分子量の減少は限られていることを観察することができる。オリゴマー連鎖移動剤は低分子量の故にプロセスにおける末端にビニル基を持つマクロモノマーのモル数を増加する新しい仕方を提供するので、分子量調節剤の濃度が高くなり、ポリマー組成物中の疎水性-親水性バランスに対して影響が少ない。

【0048】オリゴマー取り込みとβ分断(連鎖移動)との間の競合がオリゴマー連鎖移動剤の相対的活性を規定し、次の3つのファクターにより大幅に調節される。すなわち、(1)温度 - 重合温度が高いほど連鎖移動が多い。(2)主鎖モノマーの組成 - アクリレートおよびスチレンは連鎖移動と取り込みに対して競合機作を与えるが、メタクリレートは連鎖移動を受けるだけである。(3)反応器中のオリゴマー対モノマーの濃度

- 重合中の反応器中のオリゴマー対(メタ)アクリレートおよび/またはスチレンモノマーの相対的モル濃度が高いほど分子量低下が大きい。

【0049】オリゴマー連鎖移動剤は市販の連鎖移動剤または分子量を調節するのに慣用されている技法の有用性を狭める変数を減らす。他の重要なポリマーの性質に悪影響を与えることなく広範囲のモノマーと開始剤タイプとともに作用する。例えば、当業者により人工的および自然の耐候性に対して中性もしくは積極的効果をもたらすと一般に考えられている受容し得るモノマーユニットをポリマーに導入する手はずを与える。自己安定性ラテックスの分子量に対する調節ができることにより、共溶媒、粒径、ポリマーのガラス転移温度および温度のような他の従来の変数に加えて皮膜形成における粒子の凝集に対する追加の変数が与えられる。本発明のグラフト共重合体は塗料組成物に有用である。そのような組成物は好適には、バインダの重量に基づいて約20~98%、好ましくは50~90%の特定のグラフトポリマーを含んで成る。(一般に、塗料組成物の全ポリマー性およびオリゴマー性成分は従来「バインダ」または「バインダ固形分」と呼ばれ水系液体担体に溶解、乳化その他の態様で分散される。バインダ固形物分は一般に組成物の通常固体のポリマー成分をすべて含む。一般に、触媒、顔料あるいは安定剤のような化学添加物はバインダ固形物の一部であるとは考えられていない。顔料以外の非バインダ固形分は普通組成物の約10重量%を超えない。)本発明の一つの局面に従う塗料組成物は、好適には、約10~60重量%、さらに典型的には50~70重量%のバインダと、約40~90重量%、さらに典型的には50~30%の水系担体とを含有する。

【0050】グラフト共重合体自体は約2~98重量%、好ましくは5~40重量%、最も好ましくは15~40重量%のマクロモノマー・アームと相応して約98~2、好ましくは60~95重量%、最も好ましくは60~85重量%の主鎖ポリマーとを含有する。グラフト共重合体の重量平均分子量は約3,000以上、好ましくは20,000~500,000、最も好ましくは20,000~300,000である。グラフト共重合体の側鎖は比較的に水溶性のマクロモノマーから形成されるが、このマクロモノマーは重量平均分子量が約500~30,000、好ましくは2,000~10,000であり、マクロモノマーの重量に基づいて約10~100重量%、好ましくは15~40重量%の重合されたエチレン様不飽和酸またはアミノモノマーを含有する。これらのモノマーは次いで少なくとも部分的に中和されるものである。これらの側鎖は比較的に疎水性であり、グラフトポリマーを得られた塗料組成物中でよく分散された状態に保つ。

【0051】グラフト共重合体の主鎖は側鎖と比べて疎水性であるが、重合されたエチレン様不飽和酸またはア

ミンモノマーあるいはそれらの塩を含有していてもよい。主鎖は好ましくはアクリレートまたはスチレンより成る群から選ばれた重合されたモノマーを含有していてもよいが、50%以下のアルキルメタクリレートを含含有していてもよい。また、グラフト共重合体の重量に基づいて50重量%以下の重合されたエチレン様不飽和の非疎水性モノマーであってアミノ基または酸基に加えて官能基を有することある非疎水性モノマーを含有していてもよい。そのようなモノマーの例はヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、ニトロフェノールアクリレート、ニトロフェノールメタクリレート、フタルイミドメチルアクリレートおよびフタルイミドメタクリレートである。その他のビニルモノマーを主鎖に導入することができる。例えば、エチレン様不飽和スルホン酸、スルフィン酸、燐酸またはホスホン酸およびそれらのエステル、例えばスチレンスルホン酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸およびそのエステル等がある。

【0052】一つの実施態様において、水に担持された、アクリルグラフト共重合体は0~60重量部、好ましくは10~40重量部のヒドロキシ官能性アクリルモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび4-ヒドロキシブチルメタクリレートを含有する。これらのすべてあるいはほとんどが側鎖に存在していてもよく、かつ、架橋部位として働いてもよい。

【0053】前に示したように、グラフトポリマーはポリマー主鎖に結合したマクロモノマー側鎖を含んで成る。各マクロモノマーは、理想的には、重合されてグラフト共重合体の主鎖に入る単一のエチレン様不飽和基を含有し、かつ、典型的にはメタクリル酸、そのエステル、ニトリル、アミドまたはこれらのモノマーの混合物の重合されたモノマーを含有する。

【0054】エチレン様不飽和カルボン酸またはアミノ官能性モノマーは、マクロモノマーの重量の10重量%以上の量で使用されるが、カルボン酸モノマーとして好適にはメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸（または重合後加水分解してマレイン酸を生じる無水マレイン酸）等あるいはそれらの混合物を含んでもよい。適当なアミノ官能性モノマーとしては、 α -ブチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等あるいはそれらの混合物がある。上述の酸あるいはアミンもグラフト共重合体の主鎖に使用することができるが、通常は主鎖の水不溶性を維持するためにマクロモノマー・アームで使用するよりも少ない重量である。しかし、この場合は、主鎖とマクロモノマー・アームの双方が、酸モノマーあるいはアミノモノマーの何れでも、同

じ種類のモノマーから成るのが好ましい。酸またはアミノ官能性モノマーの最低量に加えて、マクロモノマーの重量に基づいて90重量%以下の他の重合されたエチレン様不飽和モノマーがマクロモノマーに存在していてもよい。例えば、それらに限られるわけではないが、炭素数1ないし20の直鎖状もしくは分岐状のモノアルコールのアクリル酸およびメタクリル酸エステルが使用できる。これらのモノマーの大半は、すなわち、マクロモノマーの重量に基づいて好ましくは60~80重量%は、メタクリレートでなければならない。例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等のようなアルキル基の炭素数が1~12のアルキルメタクリレートをを使用することができる。トリメチルシクロヘキシル、メタクリレート、 α -ブチルシクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の脂環式メタクリレートをを使用することができる。ベンジルメタクリレートのようなアリールメタクリレートも使用することができる。

【0055】ヒドロキシ官能基を含有するエチレン様不飽和モノマーとしてはアルキル部分の炭素数が1~12であるヒドロキシアルキルアクリレートおよびヒドロキシアルキルメタクリレートがある。適当なモノマーとしてはヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシイソプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシイソプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等およびそれらの混合物がある。反応性官能基はモノマー前駆体、例えばポリマーのグリシジルメタクリレートユニットのエポキシ基からも得ることができる。そのようなエポキシ基を後重合反応において水または少量の酸を用いてヒドロキシル基に、あるいはアンモニアおよび/または第一アミンを用いてヒドロキシルアミンに転換することができる。

【0056】適当な他のオレフィン様不飽和コモノマーとしては、アクリルアミドおよびメタクリルアミド並びにアルコキシメチル（メタ）アクリルアミド・モノマーとしての誘導体、例えばメタクリルアミド、 N -イソブトキシメチルメタクリルアミド、および N -メチロールメタクリルアミド、無水イタコン酸および無水マレイン酸およびその半エステルおよびジエステル、ビニル芳香族炭化水素、例えばスチレンおよびビニルトルエン、ポリエチレングリコールモノアクリレートおよびモノメタクリレート、アミノ官能性（メタ）アクリレート、例えばジエチルアミノエチルメタクリレートおよび α -ブチルアミノエチルメタクリレート、グリシジル官能性（メ

タ) アクリレート、例えばグリシジルメタクリレートがある。

【0057】他の官能性モノマーとしては、アクリロニトリル、アクロレイン、アリルメタクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、メチルアクリルアミドグリコレートメチルエーテル、エチレンウレアエチルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、トリアルコキシシリルプロピルメタクリレート、モノエポキシエステルまたはモノエポキシエーテルと α - β 不飽和酸との反応生成物およびグリシジル(メタ)アクリレートと炭素数22以下の一官能性酸との反応生成物がある。

【0058】上述のモノマーもグラフト共重合体の主鎖に使用することができる。

【0059】グラフト共重合体はエチレン様不飽和モノマーをグラフトのための末端にエチレン様不飽和を有するマクロモノマーの存在下で重合させることにより調製することができる。得られたグラフト共重合体は複数のマクロモノマー・アームが結合した主鎖から成るものと観ることができる。本発明の組成物では、マクロモノマー・アームと主鎖の双方とも架橋性化合物またはポリマーと反応する能力を持つ反応性官能基を有していてもよいが、そのような反応性官能基をマクロモノマー上にだけ有しているように選択することも任意である。カルボキシルまたはアミン官能性を有するものとして指称されているマクロモノマーはその一部がカルボキシルまたはアミン官能性を全く持たないか、あるいは種々の量のカルボキシルまたはアミン官能性を有するマクロモノマー同士の混合物の部分であってもよい。どのマクロモノマーを調製する際にも、通常は官能性の正規分布があることも了解される。

【0060】得られたマクロモノマーが主鎖と重合してグラフト共重合体を形成する唯一の末端エチレン様不飽和基を有することを確実にするために、マクロモノマーを触媒の連鎖移動剤を用いて調製する。典型的には、このマクロモノマーの製造方法の第一工程ではモノマーを水と混和性または分散性の不活性有機溶媒とコバルトその他の連鎖移動剤とブレンドし、通常、反応混合物の還流温度に加熱する。その後の工程で追加のモノマーと連鎖移動剤と従来の重合触媒を添加し、所望の分子量のマクロモノマーが形成されるまで重合を続ける。

【0061】「マクロモノマー」という用語はここではそのような末端にオレフィン部分を有する限られた鎖長または分子量のポリマーを指称するものとして使用される。本マクロモノマーは末端基にリンクした約10~約300のモノマーユニットを有し、これらのユニットは下記のモノマーユニットから独立に選ばれる。数平均分子量は約1,000~50,000、好ましくは1,000~10,000の範囲で変わり得る。

【0062】ビニル基を末端に持つマクロモノマーの濃

度は約80モル%以上である。好ましくは、濃度は約85モル%以上、さらに好ましくは約90モル%以上、最も好ましくは約95モル%以上であり、すべて濃度および濃度範囲はそれらの間であり、最大は約100モル%までが意図されている。

【0063】マクロモノマーはコバルト連鎖移動剤、例えばジアコビス(ボロジフルオロジフェニルグリオキシメート)コバルテート(II)により製造することができる。マクロモノマーは遊離基連鎖移動剤として比較的分子量の ω 不飽和を有するオリゴマー(該オリゴマーは事実それ自体比較的限定された重合度または鎖長のマクロモノマーである)を使用する方法により生成することができる。これらのオリゴマーはそれ自体金属キレートその他の適当な連鎖移動剤触媒を用いて作ることができる。しかしながら、好ましさは減るが、2以上のモノマーユニットを持つ ω 不飽和オリゴマーは公知または慣用の有機合成により重合せずに調製することもできるであろう。従って、「オリゴマー」または「オリゴマー性」という用語はここでは必然的に重合によって調製される化合物をいう。

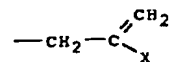
【0064】本発明で使用されるオリゴマー性連鎖移動剤は純粋な化合物でも化合物の多分散混合物でもよい。これらの材料は、実際上任意のラジカル重合に対する連鎖移動剤として使用されるときは、単独でもあるいはブレンドとしても有効である。

【0065】好ましくは、本連鎖移動剤は多分散混合物として使用され、この混合物非常に低い重合度、すなわち、 $DP=2\sim100$ 、好ましくは $2\sim20$ 、最も好ましくは $2\sim7$ 、を持つ分子量分散を有する。

【0066】重要なオリゴマー連鎖移動剤並びにポリマーまたはそれにより製造されるマクロモノマーは下記の末端基を有するものである。

【0067】

【化4】



【0068】(式中、Xは $-\text{CONR}_2$ 、 $-\text{COOR}$ 、 OR' 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{OCCOOR}'$ 、 $-\text{NRCCOOR}'$ 、ハロ、シアノ、あるいは置換もしくは非置換フェニルまたはアリールであり、各Rは独立に水素、シリル、あるいは置換もしくは非置換のアルキル、アルキルエーテル、フェニル、ベンジルおよびアリールより成る群から選ばれ、ここに置換とはエポキシ、ヒドロキシ、イソシアナト、シアノ、アミノ、シリル、酸($-\text{COOH}$)、ハロおよびアシルから成る群から選ばれた置換基を有することを意味し、 R' はHを除いてRと同じであり、各アルキルは独立に炭素数1~12、好ましくは1~6、最も好ましくは1~4の分岐または非分岐炭化水素および炭素数4~12、好ましくは4~6の環状炭化水素から選ばれ、ハロまたはハロゲンはプロモ、ヨ-

15

ド、クロロまたはフルオロ、好ましくはクロロおよびフルオロであり、シリルは $-SiR^2(R^3)(R^4)$ 等であり、ここに R^2 , R^3 , R^4 は独立にアルキル、フェニル、アルキルエーテルまたはフェニルエーテルであり、好ましくは R^2 , R^3 および R^4 の2個以上は加水分解可能な基であり、さらに好ましくはそれらの内の2個はアルキルエーテルであり、アルキルは前記と同じ意味を有し、好ましくはメチルまたはエチルである。複数個のシリル基が縮合してオーガノシラン例えば $Si(R^2)_2-O-Si(R^3)_2R^4$ （ただし R^2 , R^3 , R^4 は独立にアルキル基である）を形成してもよい。シリル基一般の例示は米国特許第4, 518, 726号公報を参照されたい。

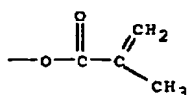
【0069】本発明に使用するオリゴマー性連鎖移動剤の好ましいクラスは上述の構造においてXが $-CONR_2$, $-COOR$, 非置換または置換フェニル、アリール、ハロ、またはシアノであり、Rが上述と同じ意味を持つオリゴマーである。

【0070】本発明において使用されるオリゴマー性連鎖移動剤のさらに好ましいクラスは上述の構造においてXが $-COOR$ またはフェニル、Rが水素、アルキルまたは非置換もしくはエポキシ、ヒドロキシル、またはアルコキシシリルで置換されたフェニルであるオリゴマーである。

【0071】本発明で使用されるオリゴマーは下式の末端基を有する従来のオリゴマーと区別されるべきである

【0072】

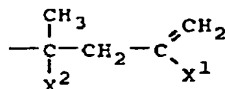
【化5】



【0073】好ましくは、本発明で使用されるオリゴマー並びにそれにより製造されるポリマーは、下記の末端基により特徴づけられる。

【0074】

【化6】



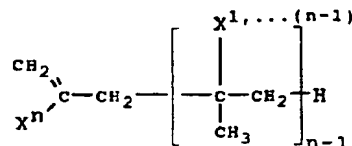
【0075】式中、 X^1 および X^2 は独立に（同じでも異なってもよい）上記Xである。

【0076】本発明で使用される適当なオリゴマーの一般式は下記の通りである。ただし、 $n=2\sim100$ （平均）である。

【0077】

【化7】

16

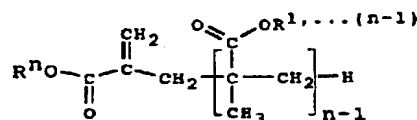


【0078】（式中、 $X^1 \sim X^n$ は独立に前記Xであり、 n は平均2～100であり、好ましくは2～20である。）。

【0079】例えば、メタクリレートオリゴマー性連鎖移動剤の一般式は下記の通りである。

【0080】

【化8】

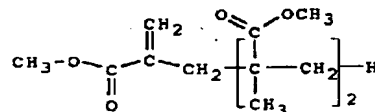


【0081】（式中、 $R^1 \sim R^n$ はそれぞれ独立に（同じでも異なってもよい。）上記Rと同じ意味を持ち、 n は平均2～20、好ましくは2～7である。

【0082】さらに具体的な例としては、メチルメタクリレート三量体（ $n=3$, $R=-CH_3$ ）は下式の通りである。

【0083】

【化9】



【0084】上述のように、上記二量体（ダイマー）、三量体（トライマー）、四量体（テトラマー）等あるいはそれらの混合物は本発明において好適に使用される。種々の分子量の混合物は大量に調製するにはおそらくより容易に製造される。広範囲の分子量のオリゴマーを作り、それを蒸留してより純粋なあるいは純粋なオリゴマー例えばテトラマーを得るようにしてもよい。オリゴマーは特定の形態である必要はない。オリゴマーは液体または固体として溶媒中に混合してあるいはモノマーと混合して、バルクで貯蔵し、添加してもよい。

【0085】本発明の方法において使用することができるオリゴマーの多くは公知であり、例えば欧州特許出願公開第0261942号公報（Janowicz）に開示されている。 α メチルスチレンダイマー（2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンデンと同じ化合物である）は連鎖移動剤として知られている。しかしながら、そのようなフェニル基またはアリール基を有する連鎖移動剤は、その連鎖移動剤に由来する芳香族末端基が存在する結果得られたポリマーの性質の理由で好ましさの程度が低いかもしれない。二量体オリゴマー（上述の式で $n=2$ ）を除外するかあるいはその量を減らすのが好ましいことがある。それはそのような二量体は他のオリゴ

マー性連鎖移動剤よりもいくぶん反応性が低いことがあるからである。

【0086】本発明に従えば、好適なオリゴマー性連鎖移動剤はモノマーのダイマー、トライマー、テトラマーおよびより高次のオリゴマーおよびそれらの混合物である。このように、分岐したまたは分岐してないあるいは環状のアルキルもしくは芳香族メタクリレート、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシルおよび/またはデシルメタクリレート、シクロヘキシル、フェニルまたはベンジルメタクリレート、官能性アルキルまたは芳香族メタクリレート、例えばグリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルまたはヒドロキシプロピルメタクリレート、メタクリル酸、メタクリロニトリル、メタクリルアミド、2-イソシアナトエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノ-3-プロピルメタクリルアミド、 α -ブチルアミノエチルメタクリレート、およびシラン、例えばメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、あるいは上記のものの混合物、並びに種々の他のものを使用することができる。ヘテロオリゴマー、例えば、メチルメタクリレートとメタクリロニトリルとの反応生成物が適している。これらのオリゴマーは、後述のように、金属キレート触媒連鎖移動剤、例えばコバルトキレートにより最も容易に作られる。しかし、それらは別の方法によっても作ることができるであろう。

【0087】本発明のオリゴマー性連鎖移動剤は本発明のグラフト共重合体、このグラフト共重合体を形成するのに使用されるマクロモノマーおよび/またはこのグラフト共重合体の形成に使用される主鎖の重合中に分子量を調節するのに使用することができる。連鎖移動剤は反応体のたった数重量パーセント(%)の有効量で使うことができる。オリゴマー性連鎖移動剤の好適な使用量の範囲はモノマー反応体の重量に基づいて0.01重量%~80重量%、好ましくは約0.1重量%~40重量%、最も好ましくは1~10重量%である。

【0088】あるものは安定化のために酸官能基を担持する不飽和モノマーのラジカル重合は、当業者にはよく知られているように、水系または有機媒体における懸濁液、乳化液または溶液中で行ってもよい。

【0089】本発明で使われるオリゴマー性連鎖移動剤は典型的には標準的溶液重合技法により調製されるが、乳化(エマルジョン)、懸濁(サスペンション)または塊状(バルク)重合法によって調製してもよい。好ましくは、金属キレート連鎖移動剤触媒が調製方法において使用される。(実際、一つの連鎖移動剤を使用して他の連鎖移動剤を作ることが行われる)。そのような方法は上記米国特許第4,680,352号公報(Janowicz et al.)、米国特許第4,694,054号公報(Janowicz)、WO87/3605(1987年6月18日国際公開)に開示されてい

る。

【0090】コバルトキレートを本オリゴマーの調製に使用するとき、溶媒で沈殿した後、活性炭を使用することにより反応生成物からコバルトと色を除去するのが便利である。例えば、エチルアセテート(ローヌ・プーラン社AR級、99.5%、0.005%酢酸)を種々の割合で添加すると、コバルトが暗褐色の固体として実質的に沈殿し、最終的な溶液中の色が減少することが見出された。他の沈殿溶媒としては、アセトンと水の混合物およびアセトニトリルと水の混合物がある。色は従来の技法によってさらに除去してもよい。例えば活性炭で約15分間単純処理した後セライト[CELITE(登録商標)545]濾過助剤を充填した短いカラムを通して濾過してもよい。

【0091】大規模な製造のためには、オリゴマーの連続(CSTR)製造がより経済的であるかも知れない。

【0092】一般に、本発明の比較的低分子量のオリゴマー性連鎖移動剤のあるものを得るためには、従来技術で比較的高分子量のマクロモノマーを得るのに用いられる金属キレート連鎖移動剤よりも多量の金属キレート連鎖移動剤を使用することができよう。換言すれば、低分子量マクロモノマーを作るのに使用される本質的に同じ従来法を本発明の比較的低分子量のオリゴマー性連鎖移動剤、例えばダイマーおよびトライマーを作るのに使用することができる。十分にマイルドで、金属キレート連鎖移動剤を破壊しない炭素中心ラジカルを生成する開始剤は典型的にはオリゴマー性連鎖移動剤を調製するのにも使用される。好適な開始剤は下記のようなアゾ化合物である。

【0093】当業者には明らかなように、これらのオリゴマーはその場で(in situ)適当な反応体から調製することもできよう。もっとも、好ましくは別々に作って重合反応混合物に添加するのが好ましい。

【0094】本発明のマクロモノマー重合方法は、マクロモノマー(末端が不飽和であるポリマーまたはコポリマー)が上述のオリゴマー性連鎖移動剤を使用して製造されるが、この方法は好適には20℃~200℃、好ましくは40~160℃、さらに好ましくは50~145℃で行われる。

【0095】開始剤が選択された溶媒またはモノマー混合物に必要な溶解性有し、かつ、重合温度で適当な半減期を有している限り、いずれのラジカル源あるいは公知の重合開始剤のクラスも適している。重合開始剤はレッドックスでも、熱的もしくは光化学的に誘起されるもの、例えばアゾ、過酸化物(パーオキシaid)、ペロキシエステルまたはパーサルフェートであってもよい。好ましくは、開始剤は重合温度で半減期が約1分から約1時間のものである。若干の好適な開始剤としては、アンモニウムパーサルフェート、アゾクメン、2,2'-アゾビス(2-メチル)ブタンニトリル、4,4'-アゾビス

(4-シアノ吉草酸)、および2-(*t*-ブチルアゾ)-2-シアノプロパンが挙げられる。必要な溶解度と適当な半減期を有する他の非アゾ系開始剤を使用してもよい。マクロモノマー重合方法はバッチ、半バッチ、連続またはフィード法のいずれで行ってもよい。バッチモードで行うときは、反応器は典型的にはオリゴマー性連鎖移動剤とモノマーまたは媒体とモノマーを装入する。次いで、この混合物に所望量の開始剤を、典型的にはM/I (モノマー/開始剤) 比が10/200となるように添加する。典型的例では、このオリゴマー性連鎖移動剤触媒は触媒/開始剤比すなわちC/I比が0.10~20の範囲内となる量で添加する。この混合物を必要時間、通常1.5時間~10時間加熱する。バッチ法では、反応は加圧下で行いモノマーの還流を回避してもよく、媒体は反応熱を吸収すると観ることができる。

【0096】マクロモノマー重合をフィードシステムで行うときは、反応は典型的には次のように行うことができる。反応器に媒体、典型的には有機溶媒を装入する。別の容器にモノマーとオリゴマーを装入する。また別の容器に開始剤と媒体を装入する。反応器中の媒体を加熱攪拌しつつモノマー、オリゴマー性連鎖移動剤および開始剤のそれぞれの溶液を、例えばシリンジポンプその他のポンプ装置により導入する。フィード速度は種として溶液の量によって決まる。フィードが完了すると、加熱をさらに30分間以上続ける。あるいは、反応器にオリゴマー性連鎖移動剤の全てを媒体と一緒に最初に装入し、モノマーと開始剤溶液とを時間をかけて添加してもよい。

【0097】いずれのタイプの方法においても、マクロモノマー生成物は媒体と未反応モノマーをストリッピングすることにより、あるいは非溶媒で沈殿させることにより、単離してもよい。あるいは、その適用に適していれば、マクロモノマー溶液をそのまま使用してもよい。

【0098】上述のように、重合は重合媒体の非存在あるいは存在下のいずれでも行うことができる。多くの慣用の有機溶媒が重合媒体として適している。これらには芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエンおよびキシレン、エーテル、例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルおよび普通に入手できるエチレングリコールおよびポリエチレングリコールモノアルキルおよびジアルキルエーテル(セロソルブおよびカルビトールを含む)、有機酸のアルキルエステルおよび混合エステルエーテル、例えばエチレングリコールのモノアルキルエーテルモノアルカノエートエステルが含まれる。さらに、ケトン、例えばアセトン、ブタノン、ペンタノンおよびヘキサノンが、メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールのようなアルコールと同様に適している。2種以上の溶媒の混合物を使用するのが有利であることがある。ある溶媒は環境上または毒性学上の理由から好ましいことがある。

【0099】ビニル基を末端に持つマクロモノマーを調製する方法の顕著な利点はマクロモノマー製品の所望の分子量に悪影響を及ぼすことなく、広範囲のモノマーを重合できることである。前述のように、ビニル基を末端に持つマクロモノマーを調製する典型的方法是は活性プロトンを含むモノマーに対する感受性の影響を受ける。一つの例は、コバルトポリフィリンおよびジオキシム触媒である。米国特許第4,680,352号公報およびその後のJanowicz et al. 特許は典型的な例を示している。そのようなコバルト触媒はビニル基を末端に持つマクロモノマーを調製するのに広く使用されているが、ヒドロキシルおよび/またはカルボキシル含有モノマーとは低レベルで使用するとうまく働かないという欠点がある。また、これらの触媒を高レベルで使用すると樹脂に受け入れがたい色がついてしまうことがある。一般に、コバルト触媒はアクリレートモノマーと一緒に使用すると効率が良くない。上述のようにマクロモノマーが形成された後、その溶液を「そのまま」使用することができる。または溶媒を任意的にストリップし、主鎖モノマーを追加の溶媒および重合触媒と一緒にマクロモノマーに添加する。

【0100】本発明に従えば、上述のオリゴマー連鎖移動剤を使用してグラフト共重合体を形成する際に分子量を調節している。

【0101】アゾ系触媒(モノマーの0.5~5重量%)を他の好適な触媒、例えばパーオキサイドおよびハイドロパーオキサイドと同様に使用することができる。そのような触媒の典型例としては、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-アミルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジ(*n*-プロピル)ペロキシジカーボネート、パーエステル、例えばアミルペロキシアセテート等がある。重合は、通常、反応混合物の還流温度で、所望の分子量のグラフト共重合体が形成されるまで続けられる。

【0102】マクロモノマーまたはグラフト共重合体を形成するために有機溶媒が用いられる。これらの有機溶媒は、例えば、芳香族、脂肪族、ケトン(例:メチルエチルケトン、イソブチルケトン、エチルアミルケトン、アセトン)、アルコール(例:メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、イソプロパノール)、エステル(例:エチルアセテート)、グリコール(例:エチレングリコール、プロピレングリコール)、エーテル(例:テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノブチルエーテルなど)、そして、上記したように、水およびそれらの混合物と水混和性溶媒である。

【0103】既に述べたように、まず、溶媒中のマクロモノマーを残りのモノマー混合物と共重合させてグラフト共重合体を形成する。つぎに、中和を行い、水に分散することによってグラフトポリマーを合成する。

【0104】酸基に対する中和剤として適当な無機塩基

には、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムが含まれる。また、中和剤として使用可能な典型的なアミンとしては、アミノメチルプロパノール、アミノエチルプロパノール、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジメチルアミノメチルプロパノール、およびアミノメチルプロパノール等が含まれる。さらに、好適なアミンの一つとして、アミノメチルプロパノールがある。一方、好適な無機塩基としては水酸化アンモニウムがある。

【0105】酸基のかわりにアミン基を用いる場合、このアミン基に対する適当な中和剤としては有機または無機酸（例えば、酢酸、蟻酸、乳酸、塩酸、硫酸等）があげられる。

【0106】グラフトポリマーから水分散液への転化は、グラフトポリマーと適当な中和剤とを混合し、水で希釈することによって、あるいは重合したグラフト共重合体溶液を中和剤含有水溶液中にゆっくり攪拌しながら加えてゆくことによってなされる。分散液の中和の度合は、存在する反応性基の全量の10ないし150%、好ましくは80ないし105%である。したがって分散液の最終pHは、約4~10であり、好ましくはアニオン系の場合で7~10、カチオン系の場合で4~7である。さらに、アニオン性、カチオン性、あるいは非イオン性界面活性剤を用いることができる。しかし、後述する耐湿潤性を損なう恐れがあるため、非イオン性界面活性剤を使用しないことが望ましい。上記したように、界面活性剤を使用する必要がないことが本発明の優れた利点の一つである。

【0107】しかし、好ましくはマクロモノマーを水中で分散、または中和および溶解し、グラフト共重合体を水中で直接形成する。グラフト共重合体はモノマー混合物の残余（主鎖用）を、上記オリゴマー性連鎖移動剤の存在下、マクロモノマー溶液または水分散液（糊状またはグラフト共重合体のグラフトまたは歯状部用）とを共重合することによって形成される。この方法の優れている点は、プロセス全体で使われる共溶媒を少なくすること、および溶媒抜き取り（ストリッピング）が省かれることである。また、別の優れた点は溶媒重合によって得られるものよりも高分子量のグラフトポリマーが得られるということである。水中においてカチオン性またはアニオン性のすべてあるいはそれらのいずれかを示すものであるならば、適当な相溶性を持つマクロモノマーの混合物として用いることができる。

【0108】水溶性遊離ラジカル開始剤、例えば過酸化合物、過硫酸アンモニウム、レドックス開始剤（例：t-ブチルヒドロペルオキシド/アスコルビン酸）を用いることができる。この場合、20~98℃が適切な温度である。モノマーをマクロモノマーと共重合させる場合、コバルトキレート化合物以外の連鎖移動剤、例えばメル

シルメルカプタン、N-ドデシルメルカプタン）を任意的に用いることができる。

【0109】グラフト共重合体を合成する際に、二官能価のアルファ・ベータ未飽和化合物、例えばエチレンジアクリレートまたはヘキサジオールジアクリレートを少量用いることができる。これによって、架橋された粒子が得られる。

【0110】全体的なグラフト共重合体水担持分散液（graft copolymer water borne dispersion）は酸またはアミンの値が10~約150（mg/KOH/g樹脂固形分）、好ましくは15~約250（mg/KOH/g樹脂固形分）、より好ましくは40~150（mg/KOH/g樹脂固形分）となるようにする。

【0111】上述のバインダー系は、通常の塗膜形成方法によって他の適当な成分と混合することにより水担持塗料を作る際に使用される。

【0112】本発明のグラフトポリマーは水担持塗料組成物、例えば自動車用のクリアコートまたはベースコート組成物を合成する際に被膜形成ビヒクル（film-forming vehicles）として使用される。これによって作られる塗料組成物は、低揮発性有機物含有量（VOC）を有するもので、好ましくは最大で3.50ポンド/ガロンである。

【0113】塗料組成物を調製する際、本発明の他の局面によれば、グラフト共重合体はバインダーに対して5~20重量%、好ましくは10~40%の架橋剤と結合することができる。

【0114】適当な硬化剤は、メラミンホルムアルデヒドまたはアルキル化メラミンホルムアルデヒド化合物、あるいは一液系でのブロックドまたはアンブロックドイソシアネート化合物、あるいは二液系でのイソシアネート化合物、好ましくは水分散性ポリイソシアネート、あるいはグラフト共重合体上で架橋官能価と反応可能な他の架橋剤（例：エポキシ、シラン、カルボジイミド等）を含む。

【0115】バインダがN-メチロールおよび（または）N-メチロールエーテル基を含む硬化剤によって硬化する配合成分に用いられる場合、全体的に安定な分散液を作るために水を主成分とするグラフト共重合体分散液中に硬化剤を分散させる。そのような硬化剤は、例えば、アルデヒド（例えば、ホルムアルデヒド）とアミノ基含有化合物（例えば、メラミン、尿素およびベンゾグアナミン）とを反応させ、かつアルコール（例えば、メタノール、n-ブタノール、イソブタノール）によってN-メチロール基を全体的または部分的にエーテル化することによって得られる。

【0116】ベーキング温度を約5~60分間にわたって約60~180℃に昇温することによって架橋する組成物を形成する上で好ましい架橋剤は、アルキル化された基上に1~4炭素原子を持ち、かつバインダの重量当

り約10～60重量%、好ましくは10～25重量%の水溶性水分散性アルキル化メラミンホルムアルデヒド架橋剤である。

【0117】架橋剤は、一般に部分的にアルキル化されたメラミンホルムアルデヒド化合物であり、単量体でも重合体であってもよく、また重合体の重合度が約1～3であってもよい。そのような樹脂をアルキル化するのに用いられる典型的なアルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノール等である。商業的に入手可能であり、かつ好適なアルキル化メラミン架橋剤としては、シーメル（商標：Cyme 1）373、385、1161、または1168（モンサント（Monsanto））と、レシミン（商標：Resimine）714、レシミン（商標：Resimine）730および731、レシミン（商標：Resimine）735および745（シアナミド（Cyanamide））、が含まれる。

【0118】メラミン架橋剤を含有する塗膜組成物に対して、硬化温度および時間を減少させるために、バインダの重量当り約0.1%ないし1.0%の強酸触媒または塩触媒を含ませることができる。好ましい触媒としては、パラトルエン硫酸またはそのアンモニウム塩がある。また使用可能な他の触媒は、ドデシルベンゼンスルホン酸、リン酸、およびこれらの酸のアミンまたはアンモニウム塩である。

【0119】ポリイソシアネートによって硬化する配合成分にバインダが使用される場合、塗布に先だって水分散性ポリイソシアネートを水担持グラフト共重合体分散物に添加する。

【0120】この場合、分散物は全体としては不安定なものなので、限られた時間内で使用するべきである。水分散性ポリイソシアネートの例としては、ビウレットと、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびテトラメチルキシレンジイソシアネートのシクロトライマーとが含まれる。これらのイソシアネートを、水に分散しやすいうようにイオン基を含ませる程度に修飾してもよい。

【0121】一般的には、硬化促進触媒をイソシアネート架橋または硬化剤と組み合わせて使用する。好ましい触媒は、有機金属化合物であり、硬化に有効な量、通常はバインダーの重量に対して0.1重量%ないし2重量%からなるジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジ-2-エチルヘキサエート、オクトエート亜鉛、ナフテネート亜鉛、バナジウムアセチルアセトネート、またはジルコニウムアセチルアセトネートが適している。このような触媒は任意であり、例えば組成物を硬化させるには温度の上昇および（または）時間の延長で十分かもしれない。

【0122】塗料組成物を効果させるのに使用可能な典型的なイソシアネート架橋剤には、化合物および重合

体、ブロックされたものあるいはブロックされていないものの両方が含まれる。適当なポリイソシアネートの例としては、単量体ポリイソシアネート（例えばトルエンジイソシアネートおよび4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート））、イソホロンジイソシアネート、さらに上記した単量体ポリイソシアネートとポリエステルまたはポリエーテルポリオールとの反応生成物のようなNCOPレポリマーが含まれる。特に有益なイソシアネートはイソホロンジイソシアネートおよびビウレット状の1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートであって、後者はバイヤー社（Bayer）から「デスモジュール（Desmodur）」エヌ（N）等として商業的に入手可能である。他の架橋剤としては、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、テトラメチルジイソシアネート、エチルエチレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンチレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン等が含まれる。

【0123】三官能価イソシアネートを用いてもよい。例えば、トリフェニルメタントリイソシアネート、1, 3, 5-ベンゼントリイソシアネート、2, 4, 6-トルエントリイソシアネート、トリメチロールとテトラメチルキシレンジイソシアネートとの付加物（商標名「シタン（Cythane）3160」、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体である「デスモジュール（Desmodur）」N3390として販売されている）等である。例えば米国特許第4, 965, 317号（Col. 5）に開示されているように、任意にイソシアネートエチルメタクリレート（TMIとして商業的に入手可能）から誘導されたポリイソシアネートアクリル共重合体等を使用することができる。

【0124】上記したように、ポリイソシアネートを任意にブロックしてもよい。適当なブロック剤の例としては、高温下ではブロックしない物質であり、例えば低級脂肪族アルコール（例：メタノール）、オキシム（例：メチルエチルケトンオキシム）、およびラクタム（例：イブシロンカプロラクタム）である。ブロックされたイソシアネートを、適当な一液系を形成するのに用いることができる。また、遊離イソシアネート基を持つ多官能価のイソシアネートを、二液室温硬化系を形成するのに用いることができる。これらの系では、生成物とイソシアネート硬化剤とを塗布直前に混ぜ合わせる。

【0125】バインダの重量に基づいて好ましくは0ないし50重量%（およびグラフト共重合体に対して45ないし100重量%）の他の被膜形成ポリマーを、グラフト共重合体と一緒に用いてもよい。他の被膜形成ポリマーは直鎖状または分枝状のものであり、そのようなものとしてグラフトポリマーと適合性のアクリル、アクリロウレタン、ポリエステル、ポリエステルウレタン、ポ

リエーテル、およびポリウレタンが含まれる。

【0126】本組成物では有機共溶媒も通常使用する。この場合、本発明の塗料組成物の配合および塗布を助長するために、好ましくはその最少量がキャリアに対して20重量%未満である。また、上記組成物の成分と適合性の有機溶媒も使用する。

【0127】グラフト共重合体、硬化剤、および触媒の量は、種々の要因に大幅に依存することは当然であり、特にそのような要因のなかで組成物の特定成分および組成物の使用目的に依存する。

【0128】また、本発明に基づくグラフト共重合体を使用される組成物に種々の成分を任意に加えてもよい。そのような成分としては、顔料、真珠箔、充填剤、可塑剤、抗酸化剤、界面活性剤、および流動調整剤があげられる。

【0129】本発明の塗料組成物により生成する仕上塗料の耐候性を改善するために、紫外線安定剤、または複数の紫外線安定剤の組み合わせを、バインダーの重量に基づいて約0.1ないし5重量%加えることができる。そのような安定剤としては、紫外線吸収剤、遮断剤、クエンチング剤、および特定のヒンダードアミン光安定剤が含まれる。また、酸化剤防止剤をバインダーの重量に基づいて約0.1～5重量%添加することができる。

【0130】有用で、かつ典型的な紫外線安定剤としては、ベンゾフェノン、トリアゾール、ベンゾエート、ヒンダードアミンおよびそれらの混合物が含まれる。紫外線安定剤の具体的な例が米国特許第4,591,533号に開示されている。

*【0131】また、塗料組成物は従来の配合添加物が含まれている。例えば、レジフロー・エス（商標：Resiflow S）（ポリブチルアクリレート）、BYK 320および325（高分子量ポリアクリレート）等の流動調整剤；ヒュームドシリカ、マイクロゲル、および非水系分散ポリマー等のレオロジー調整剤；その他の添加物があげられる。

【0132】カラーコート／クリアコート仕上げをするために塗料組成物をクリアコート（トップコート）として用いて顔料が加えられたカラーコート（ベースコート）の上に塗布する場合、少量の顔料をクリアコートに添加することによって、特有の色または着色性のような審美的な効果が得られる。

【0133】塗料組成物に顔料を加えることによってカラーコート、モノコート、プライマー、またはプライマーサーフェーサーとして用いることができる。

【0134】

【実施例】以下の実施例は本発明を説明するものである。特に指示しないかぎり、部およびパーセントは重量に基づくものである。ここで開示されるすべての分子量はポリエステルを標準試料としたゲル透過クロマトグラフィーによって決定した。

【0135】実施例1

この実施例はメチルメタクリレート（MMA）オリゴマー連鎖移動剤の製造方法を示すものである。この方法には次の成分が用いられた。

【0136】

【表1】

成分	重量部
部分1 エチルアセテート メチルメタクリレート（MMA）	248.7 499.0
部分2 エチルアセテート 触媒*	87.3 0.87
部分3 MMA	1996.0
部分4 Vazo（登録商標）52開始剤（デュボン） エチルアセテート	19.6 648.3

* 触媒＝ジアコビス（ボロジフルオロジフェニルグリオキシマト）

コバレート（II）

【0137】攪拌装置、熱電対、窒素ガス加圧装置および冷却器を備えた乾燥リアクタ（反応器）が用いられた。部分1は上記リアクタに添加され、80℃に加熱さ

れた。部分2は上記リアクタに一度に装入された。温度が安定したときに、部分3および4はそれぞれ240分間および300分間かけて上記リアクタに装入された。

部分 3 を添加した後、上記リアクタは冷却前に環流温度で 30 分間保持された。

【0138】実施例 2

この実施例は、メチルメタクリレートおよびメタクリル酸 (MMA/MAA=60:40 (重量比)) から製造*

*されるマクロモノマー安定剤の製造方法を示すものである。この方法には次の成分が用いられた。

【0139】

【表 2】

成分	重量部
<u>部分 1</u>	
メチルエチルケトン (MEK) 溶媒	1447.40
メチルメタクリレート	577.91
メタクリル酸	144.56
<u>部分 2</u>	
MEK 溶媒	126.32
Vazo (登録商標) 67 開始剤 (デュボン)	3.16
触媒 *	0.44
<u>部分 3</u>	
メチルメタクリレート	1590.39
メタクリル酸	1300.20
<u>部分 4</u>	
MEK 溶媒	284.22
Vazo (登録商標) 67 開始剤	18.95
触媒 *	0.44
<u>部分 5</u>	
MEK 溶媒	243.25
Vazo (登録商標) 52 開始剤	9.47
触媒 *	0.18
<u>部分 6</u>	
MEK 溶媒	243.25
Vazo (登録商標) 52 開始剤	9.47
触媒 *	0.26

* 触媒=シアコビス (ボロジフルオロジフェニルグリオキシマト)
コバレート (II)

【0140】部分 1 は、攪拌装置、熱電対および窒素ガス加圧装置を備えたリアクタに装入された。上記リアクタを環流状態とした。部分 2～6 は、別々の容器内で製造された。部分 2 は一度に上記リアクタに装入された。部分 3 および 4 は同時に上記リアクタに装入され、その装入速度はそれぞれ 12.04 g/分および 3.37 g/分であった。部分 4 を添加した後に、部分 5 は 3.37 g/分の速度で添加された。部分 5 を添加した後、部分 6 の添加は 3.37 g/分の速度で行われた。(部分 6 および部分 3 の添加を同時に完了する。) 部分 3 および 6 の添加に続いて、上記リアクタは 30 分間環流状態に保持された。

【0141】得られたマクロモノマー安定剤 (A) は次のような分子量のデータによって特徴付けられた。

【0142】数平均分子量 $M_n = 1405$

重量平均分子量 $M_w = 2353$

分散度 (disp.) = 1.68

実施例 3

この実施例は、メチルメタクリレートおよびメタクリル酸 (MMA/MAA=70:30 (重量比)) から製造される他のマクロモノマー安定剤の製造方法を示すものである。この方法には次の成分が用いられた。

【0143】

【表 3】

成分	重量部
部分1 MEK溶媒 メチルメタクリレート メタクリル酸	2233.90 893.60 157.80
部分2 MEK溶媒 Vazo (登録商標) 67開始剤 (デュボン) 触媒 *	183.80 4.61 0.45
部分3 メチルメタクリレート メタクリル酸	2886.00 1462.10
部分4 MEK溶媒 Vazo (登録商標) 67開始剤 触媒 *	413.60 27.60 0.45
部分5 MEK溶媒 Vazo (登録商標) 52開始剤 触媒 *	354.20 13.80 0.18
部分6 MEK溶媒 Vazo (登録商標) 52開始剤 触媒 *	353.98 13.78 0.27

* 触媒=ジアコビス (ボロジフルオロジフェニル-グリオキシマト)

コバレート (II)

【0144】部分1は、攪拌装置、熱電対および窒素ガス加圧装置を備えたリアクタに装入された。上記リアクタを環流状態とした。部分2～6は別々の容器内で製造された。部分2は一度に上記リアクタに装入された。部分3および4は同時に上記リアクタに装入され、その装入速度はそれぞれ18.12g/分および4.91g/分であった。部分4の添加が完了した時点で、部分5は4.91g/分の速度で添加された。部分5の添加が完了した時点で、部分6は4.91g/分の速度で添加された。(部分5および部分3の添加を同時に完了する。)部分3および5の添加に続いて、上記リアクタは30分間環流状態に保持された。

【0145】得られたマクロモノマー安定剤(B)は次のような分子量データによって特徴付けられた。

【0146】数平均分子量 $M_n=1206$

重量平均分子量 $M_w=2641$

分散度(disp.)=2.19

実施例4～7

これらの実施例は、本発明に従う自己安定性グラフト共重合体エマルジョンの製造方法を示すものである。上記共重合体の基本骨格を形成するための反応体は、スチレン(STY)、2-エチルヘキシルアクリレート(2-EHA)、メチルメタクリレート(MMA)および該MMAオリゴマー連鎖移動剤の混合物であり、これは上記グラフト共重合体の重量に対し、80重量%であった。上記混合物中の各成分の重量比は23:40:(17-X):Xであった。グラフトすなわちグラフト共重合体のアームを形成するための反応体はMMA/MAA(12/8重量比)から製造されたマクロモノマーであり、これは上記グラフト共重合体の重量に対し、20重量%であった。このような方法には次の成分が用いられた。

【0147】

【表4】

部分	成分	重量 (グラム)			
		実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
1	脱イオン水	789.17	789.17	789.17	789.17
	アクリロニトリル 安定剤 A	55.10	55.10	55.10	55.10
	トリエチルアミン	25.90	25.90	25.90	25.90
2	アモニウムパーサルフェート	1.74	1.74	1.74	1.74
	脱イオン水	48.19	48.19	48.19	48.19
3	脱イオン水	880.90	880.90	880.90	880.90
	アクリロニトリル 安定剤 A	220.60	220.60	220.60	220.60
	トリエチルアミン	108.50	108.50	108.50	108.50
4	スチレン	317.10	317.10	317.10	317.10
	2-エチルヘキシルアクリレート	551.30	551.30	551.30	551.30
	メチルメタクリレート	234.30	206.70	165.55	131.17
	pMMAオリゴマー	0.00	27.50	68.75	103.13
5	アモニウムパーサルフェート	14.10	14.10	14.10	14.10
	脱イオン水	258.34	258.34	258.34	258.34

【0148】部分1は攪拌装置、熱電対および窒素ガス加圧装置を備えた5リットル容量のリアクタに装入された。上記混合物は85℃で加熱され、30分間窒素ガスでバージされた。部分2、部分3の10%および部分4の10%は上記リアクタに一度に装入された。上記リアクタ温度は上げられ、安定化したら、部分3、4および*

*5の同時添加がそれぞれ240分間、270分間および300分間行われた。部分5の添加後、上記リアクタ温度は60分間保持された。

【0149】

【表5】

実施例4～7の分子量と粒径のデータ			
実施例	共重合体中の % pMMAオリゴマー	重量平均分子量	粒径 (nm)
4	0%	77,510	282
5	2%	48,610	251
6	5%	25,480	233
7	7.5%	19,340	336

【0150】実施例8、9
この実施例は本発明に従う付加グラフト共重合体の製造方法を示すものである。このグラフト共重合体は、上記グラフト共重合体成分の80重量%のSTY(23)、2-EHA(40)、MMA(17-X)および該MMAオリゴマー連鎖移動剤(X)と、上記グラフト共重合

体成分の20重量%のMMA/MAA(14/6)との反応生成物であった。上記括弧内の数字は合成物中の重量比である。このような方法には次の成分が用いられた。

【0151】

【表6】

		重量 (グラム)	
部分	成分	実施例 8	実施例 9
1	脱イオン水	273.2	181.8
	マクロマー 安定剤 B	19.1	12.7
	トリエチルアミン	6.7	4.5
2	アモニウムパーサルフェート	0.6	0.4
	脱イオン水	16.7	11.1
3	脱イオン水	505.0	345.0
	マクロマー 安定剤 B	76.4	50.8
	トリエチルアミン	26.9	17.9
4	スチレン	109.8	73.1
	2-エチルヘキシルアクリレート	190.9	127.0
	メチルメタクリレート	80.5	29.8
	pMMAオリゴマー	0.0	23.8
5	アモニウムパーサルフェート	4.9	3.3
	脱イオン水	89.5	88.2

【0152】部分1は攪拌装置、熱電対および窒素ガス加圧装置を備えた2リットル容量のリアクタに装入された。上記混合物は85℃で加熱され、30分間窒素ガスでバージされた。部分2、部分3の10%および部分4の10%は上記リアクタに一度に装入された。上記リアクタ温度は上げられ、安定化したら、部分3、4および*

*5の同時添加がそれぞれ240分間、270分間および300分間行われた。部分4の添加後、上記リアクタ温度は60分間保持された。結果は次の表に示されている。

【0153】

【表7】

実施例 8, 9 の分子量と粒径のデータ			
実施例	共重合体中の % pMMAオリゴマー	重量平均分子量	粒径 (nm)
8	0%	82,470	233
9	7.5%	23,340	249

【0154】実施例10

この実施例は分子量調節のためにメチルメタクリレートオリゴマーを用いた低分子量の自己安定化ラテックスの

使用に基づく水担持クリアコートを示すものである。

【0155】

【表8】

成分	量	重量%
自己安定化ラテックス (実施例 7)	12.50	71.43
トリエチルアミン	0.20	1.14
ブチルカルビトール	0.90	5.14
ブチルセロソルブ	0.90	5.14
カルボジイミド架橋剤	3.00	17.14
合計	17.50	100.00
固形分 (%)	37.0	

【0156】上記成分は順次添加、混合された。サンプルはガラス上で伸ばして約 2.0 ミル厚の乾燥フィルム構造体に成形され、透明光沢フィルムを製造した。上記パネルを華氏 77 度、相対湿度 50 % で硬化させた。結* 20

*果を次の表に示した。

【0157】

【表 9】

	第 1 日	第 2 日	第 3 日	第 4 日
Persoz 硬度	36	57	68	82
膨潤比	—	3.12	2.5	2.57
ウォータースポット耐性 *	8	8	10	8

* ウォータースポット等級は 1～10 段階で「10」が完全である。

「8」は塗膜が膨潤したが回復したことを反映している。

【0158】実施例 11

※いた。

水担持クリアコート候補のための次の成分表では、分子重量調節のためにメチルメタクリレートオリゴマーを用※

【0159】

【表 10】

成分	量	重量%
自己安定化ラテックス (実施例 4)	25.00	67.20
トリエチルアミン	0.00	0.00
水	5.20	13.98
ブチルセロソルブ	2.00	5.38
カルボジイミド架橋剤	5.00	13.44
合計	37.20	100.00
固形分 (%)	37.0	

【0160】上記成分は順次添加、混合された。サンプルはガラス上に伸ばして約2.0ミル厚の乾燥フィルム構造体に成形された。上記パネルを華氏77度、相対湿度50%で硬化させた。上記溶液の引き伸ばしにより、ダストフリー時間33分間、タックフリー時間4時間、*

*次の表に示す特性を有する透明光沢フィルムを製造した。

【0161】

【表11】

	第1日	第2日	第3日	第6日	第7日
Persoz 硬度	20	28	-	40	-
MEK 耐性 (ダブル・ラブ)	-	-	35	-	-

【0162】実施例12

水担持クリアコートのための次の成分表は、分子量調節のためのメチルメタクリレートオリゴマーを用いた低分子量の自己安定化ラテックスの使用に基づくものであつ*

※た。

【0163】

【表12】

成分	量	重量%
自己安定化ラテックス (実施例6)	75.00	68.58
水	10.00	9.14
カルボジイミド架橋剤	24.40	22.30
合計	109.40	100.00
固形分 (%)	39.0	
ブルックフィールド粘度	60	
ICI 粘度	35	

【0164】上記溶液の噴霧により、白色ベースコート上の非常に良好な光沢を有する透明フィルムを得た。

【0165】いわゆる当業者は、開示された内容から僅かに成分量を変えること、無害の、または補足的な物質を添加すること、または開示されたものと等価なものに置換することなどの種々の変化を含めることを疑わないであろう。このような変化は特許請求の範囲に規定されたような本発明の概念の範囲内にあるものと考えられ

★【発明の効果】本発明に従えば、本発明のグラフト共重合体は塗料に用いたときに感湿性基が殆ど残らない。

【0167】本発明のグラフト共重合体は界面活性剤の量がより少ないかまたは全く界面活性剤を含まない組成物中でも使用することができる。

【0168】本発明では、自己安定化ラテックスの表面にある親水性マクロモノマーは水により可塑化されるため、溶媒が少ないかまたは無溶媒で皮膜形成を起こし、塗料組成物をずっと低いVOCで処方することができる。

【0166】

★

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル フライド
アメリカ合衆国 08057 ニュージャージー
州 モレストタウン イースト メイプル
アヴェニュー 50

(72)発明者 チャールズ ティー. バージ
アメリカ合衆国 19810 デラウエア州
ウィルミントン ボックスウッド ドライ
ブ 2621

(72)発明者 ドナルド エイ. ホワイト, ジュニア
アメリカ合衆国 19701 デラウエア州
ベアー ウェスト サバンナ ドライブ
143